

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-118062

(43)Date of publication of application : 09.05.1995

(51)Int.Cl.

C04B 35/46  
C01G 23/00  
H01C 7/02

(21)Application number : 05-266599

(71)Applicant : SEKISUI PLASTICS CO LTD

(22)Date of filing : 25.10.1993

(72)Inventor : NISHI TETSUYA

**(54) BARIUM TITANATE-BASED SEMICONDUCTOR PORCELAIN COMPOSITION AND PRODUCTION THEREOF****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To produce the barium titanate-based semiconductor porcelain composition low in specific resistance at a temp. and high in dielectric breakdown voltage by mixing the barium carbonate powder and the titanium oxide powder having a specified grain size and firing the mixture under an oxidizing atmosphere.

**CONSTITUTION:** The barium carbonate powder having 0.5–1.4 $\mu$ m average grain size and the titanium oxide powder having 0.5–1.1 $\mu$ m average grain size are prepared as an essential elements. This barium carbonate powder and this titanium oxide powder are mixed, and fired under an oxidizing atmosphere, and the objective composition is obtained. When these are mixed, an anionic org. dispersant is preferably added. Moreover, it is preferable that a part of the barium is replaced with strontium and calcium, and at last one kind of element selected from among Bi, Nb, W, Ta and rare earth elements and manganese are added, and moreover, the solution phase generating component such as SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> is added as the accelerated for semiconductor.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 1 1 8 0 6 2

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

|                            |      |        |               |        |
|----------------------------|------|--------|---------------|--------|
| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
| C O 4 B 35/46              |      |        |               |        |
| C O 1 G 23/00              | C    |        |               |        |
| H O 1 C 7/02               |      |        |               |        |
|                            |      |        | C O 4 B 35/46 | D      |

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 1 0 頁)

(21) 出願番号 特願平5-266599

(22) 出願日 平成5年(1993)10月25日

(71) 出願人 000002440

積水化成工業株式会社

奈良県奈良市南京終町1丁目25番地

(72) 発明者 西 哲也

奈良県奈良市南京終町4-201-1-516

(74) 代理人 弁理士 原 謙三

(54) 【発明の名称】 チタン酸バリウム系半導体磁器組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 平均粒径 0.5~1.4  $\mu$ m の炭酸バリウム粉末と、平均粒径 0.5~1.1  $\mu$ m の酸化チタン粉末とが主原料として用いられ、上記炭酸バリウム粉末および酸化チタン粉末がアニオン性の有機系分散剤と共に混合され、酸化雰囲気下にて焼成されたものであるチタン酸バリウム系半導体磁器組成物およびその製法。

【効果】 混合時にアニオン性の有機系分散剤が添加されることにより各微粒子原料をそれらの凝集を回避しながら均一に混合できるという効果が十分に発揮されるので、室温時の比抵抗を小さくできると共に絶縁破壊電圧を高くできるという特性が、毒性を有する鉛を含まなくとも得られる。このことから、鉛による製造環境の劣化を回避できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】平均粒径 0.5~1.4  $\mu\text{m}$ の炭酸バリウム粉末と、平均粒径 0.5~1.1  $\mu\text{m}$ の酸化チタン粉末とが主原料として用いられ、上記炭酸バリウム粉末および酸化チタン粉末が、混合され、酸化雰囲気下にて焼成されたものであることを特徴とするチタン酸バリウム系半導体磁器組成物。

【請求項2】炭酸バリウム粉末および酸化チタン粉末を主成分とする配合組成物に対してアニオン性の有機系分散剤が添加されて、上記配合組成物が混合され、酸化雰囲気下にて焼成されることを特徴とするチタン酸バリウム系半導体磁器組成物の製造方法。

【請求項3】主原料としての炭酸バリウム粉末および酸化チタン粉末が、混合され、酸化雰囲気下にて焼成されたものであるチタン酸バリウム系半導体磁器組成物において、上記炭酸バリウムのバリウム (Ba) 原子に対し、1~10 mol%のストロンチウム (Sr) 原子および13~18 mol%のカルシウム (Ca) 原子が置換され、さらに、半導体化剤としてBi、Nb、W、Ta、あるいは希土類元素のうち少なくとも1種の元素を0.22~0.35 mol%、マンガン (Mn) を0.05~0.10 mol%を含む基体組成物に対し、さらに、二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) および酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の少なくともどちらか一方を含む液相生成成分を 1.5~3.2 mol%の範囲で含有し、かつ、上記二酸化ケイ素の含有量は 0.3~2.3mol%の範囲内であり、上記炭酸バリウム粉末が、平均粒径 0.5~1.4  $\mu\text{m}$ であり、上記酸化チタン粉末が平均粒径 0.5~1.1  $\mu\text{m}$ であることを特徴とするチタン酸バリウム系半導体磁器組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電気抵抗の温度係数が正の特性を示し、室温における比抵抗が小さく、かつ、絶縁破壊電圧の大きなチタン酸バリウム系半導体磁器組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、チタン酸バリウムに、半導体化剤、例えばBi、Nb、W、Ta、Sbあるいは希土類金属を微量添加することにより、室温付近では比抵抗が小さく、かつ、相転移点であるキュリー点の温度付近を越えると急峻な正の抵抗温度特性を有するチタン酸バリウム系半導体磁器組成物（以下、PTC組成物という）が得られることは知られている。

【0003】このようなPTC組成物は、その急峻な正の抵抗温度特性を利用して、定温発熱体やカラーテレビの自動消磁用素子あるいは電流制限素子などに用いられている。

【0004】一般に、電流制限素子用のPTC組成物に求められる特性としては、室温での比抵抗が小さいこと、キュリー点の温度付近を越えたときの正の抵抗変化

率が大きいこと、絶縁破壊電圧が高いことが挙げられている。

【0005】PTC組成物およびその製造方法については、従来から多く提案されているが、いずれの場合も室温での比抵抗が小さいものは絶縁破壊電圧が低く、一方、絶縁破壊電圧が高いものは室温での比抵抗が大きくなっていた。すなわち、室温時の比抵抗が $5\Omega\cdot\text{cm}$ のものは絶縁破壊電圧が20~30V/mm程度となり、一方、室温時の比抵抗が $10\Omega\cdot\text{cm}$ のものは絶縁破壊電圧が40~60V/mm程度となっており、これらを絶縁破壊電圧 ( $V_{BD}$ ) と室温時の比抵抗 ( $\rho$ ) との指標比 ( $V_{BD}/\rho$ ) でみると、いずれの場合も上記の指標比が4~6、またはそれ以下となり、比抵抗の割に絶縁破壊電圧が小さく実用性に欠けていた。

【0006】そこで、室温時の比抵抗が $10\Omega\cdot\text{cm}$ 未満で、上記の指標比が6を越える特性を有するものとして、特開平5-51254号公報に開示されたPTC組成物が知られている。上記PTC組成物は、 $\text{BaTiO}_3$ を基体組成物として、Srを4~15 mol%、Caを13~18 mol%、Pbを3~12 mol%置換し、Y等の希土類元素、Nb、Bi等の半導体化剤を0.15~0.5mol%、Mnを0.002~0.025mol%、 $\text{SiO}_2$ を0.2~0.7mol%となるように添加したものである。

【0007】また、前記の特性を有するものとして、特開平5-70223号公報に開示されたPTC組成物が知られている。上記PTC組成物は、 $\text{BaTiO}_3$ を基体組成物として、Caを15~20 mol%、Pbを1 mol%置換し、半導体化剤として $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を0.1~0.18mol%、Mnを0.07~0.10 mol%、 $\text{SiO}_2$ を2.5~5.0mol%となるように添加したものである。

【0008】しかしながら、上記各PTC組成物では、毒性を有するPbを含有することで、産業上の環境に対する問題、つまり廃棄物処理の問題、および生産に従事する作業員の健康管理の面で問題を生じている。

【0009】そこで、上記問題を回避するために、特開平5-70223号公報に記載された試料No.2および試料No.6について、それらの組成から鉛(Pb)を除いて各試料No.2'および試料No.6'を調製した。

【0010】ところが、成形性を高めるために酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) からなる敷き粉を焼成金型に敷く必要があり、上記試料No.2'および試料No.6'の焼成温度を1340℃とすると、上記敷き粉と反応して高抵抗化するという不具合を生じた。さらに、上記焼成温度を1300℃として調製したが同様に反応が見られ不具合を生じた。

【0011】そこで、上記焼成温度を1280℃にて調製したところ以下のような結果となった。試料No.2'では、比抵抗 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) が4.31、絶縁破壊電圧 (V/mm) が32.11となり、絶縁破壊電圧と比抵抗との比である $V_{BD}/\rho$ が7.52であり、試料No.6'では比抵抗 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) が5.51、絶縁破壊電圧 (V/mm) が43.52となり、 $V_{BD}/\rho$

が7.90であった。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のように鉛を省いた各試料No.2'・No.6'では、比抵抗は比較的低抵抗であるが、絶縁破壊電圧は低くなり、上記各試料を小型化するための指標となる $V_{B.D}/\rho$ が高くなった。このため、上記各試料No.2'・No.6'は、前述したように定温発熱体やカラーテレビの自動消磁用素子あるいは電流制限素子等に用いると、高い絶縁破壊電圧と、低い抵抗値を確保するために大型化を招来するという問題を生じている。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1記載のチタン酸バリウム系半導体磁器組成物は、以上の課題を解決するために、平均粒径0.5~1.4  $\mu\text{m}$ の炭酸バリウム粉末と、平均粒径0.5~1.1  $\mu\text{m}$ の酸化チタン粉末とが主原料として用いられ、上記炭酸バリウム粉末および酸化チタン粉末が、混合され、酸化雰囲気下にて焼成されたものであることを特徴としている。

【0014】本発明の請求項2記載のチタン酸バリウム系半導体磁器組成物の製造方法は、炭酸バリウム粉末および酸化チタン粉末を主成分とする配合組成物に対してアニオン性の有機系分散剤が添加されて、上記配合組成物が混合され、酸化雰囲気下にて焼成されることを特徴としている。

【0015】本発明の請求項3記載のチタン酸バリウム系半導体磁器組成物は、主原料としての炭酸バリウム粉末および酸化チタン粉末が、混合され、酸化雰囲気下にて焼成されたものであるチタン酸バリウム系半導体磁器組成物において、上記炭酸バリウムのバリウム(Ba)原子に対し、1~10 mol%のストロンチウム(Sr)原子および13~18 mol%のカルシウム(Ca)原子が置換され、さらに、半導体化剤としてBi、Nb、W、Ta、あるいは希土類元素のうち少なくとも1種の元素を0.22~0.35 mol%、マンガン(Mn)を0.05~0.10 mol%を含む基体組成物に対し、さらに、二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )および酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を含む液相生成成分を1.5~3.2 mol%の範囲で含有し、かつ、上記二酸化ケイ素の含有量は0.3~2.3 mol%の範囲内であり、上記炭酸バリウム粉末が、平均粒径0.5~1.4  $\mu\text{m}$ であり、上記酸化チタン粉末が平均粒径0.5~1.1  $\mu\text{m}$ であることを特徴としている。

【0016】上記炭酸バリウムは、平均粒径0.5~1.4  $\mu\text{m}$ であれば、特に限定されないが、良く粉碎した重晶石( $\text{BaSO}_4$ )をオイルコークスまたは無煙炭と均一に混合したものを高温還元して水溶性の硫化バリウムとし、この硫化バリウムを精製し、その水溶液を炭酸ソーダ水溶液と反応させる方法、あるいは精製した上記硫化バリウムの水溶液に炭酸ガスを吸収させて得られる。

【0017】上記酸化チタンは、平均粒径0.5~1.1  $\mu$

mとあれば、特に限定されないが、精製された四塩化チタンを気相で、酸素・水素炎中で加水分解して得られ、結晶水や付着水がないものである。なお、上記炭酸バリウムおよび酸化チタンの平均粒径の比は、混合性を良好に維持するために0.5~2の範囲内が望ましい。なお、上記各平均粒径は、コールターカウンター法にて測定された。

【0018】上記有機系分散剤としては、炭酸バリウム粉末および酸化チタン粉末の凝集を回避するため、イオン性を考慮してアニオン性の有機系分散剤が望ましい。また、ノニオン系の有機系分散剤でも凝集を回避する効果を有するが、アニオン性の有機系分散剤ほど顕著ではない。なお、上記有機系分散剤は、酸化雰囲気下にて焼成したときに酸化分解して消失するものである。

【0019】また、炭酸バリウム等が配合された配合物は、湿式混合され、ろ過乾燥後、酸化雰囲気下、1000~1200℃にて1~5時間仮焼し、仮焼後の配合物を微粉碎した後、パイダーにてスラリー状とし、造粒乾燥した。続いて、造粒物を所定形状に成形して成形品を得た後、上記成形品を酸化雰囲気下1300~1380℃で0.1~3時間焼成してチタン酸バリウム系半導体磁器組成物の焼成品を得た。

【0020】上記Ba原子の位置をCa原子に置換する量は、13 mol%未満となると、絶縁破壊電圧を高く維持できなくなり、18 mol%を越えると得られた組成物の組織を構成する粒子が微細化して比抵抗が大きくなる。さらに、上記Ba原子の位置をSr原子に置換する量を1~10 mol%の範囲内に設定することにより、例えば電流制限素子として用いる場合のキュリー点温度に設定できるものとなる。また、上記Sr原子の置換量によって、得られた組成物の融点を高めることができる。

【0021】また、半導体化剤の添加量は、0.22 mol%未満では徐々に比抵抗が大きくなり、0.35 mol%を越えると比抵抗が急激に大きくなる。

【0022】液相生成成分は1.5~3.2 mol%の範囲を越えると得られた組成物の比抵抗が大きくなり、特に3.2 mol%を越えると過焼結になって焼成の際に用いる酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )等の敷き粉と反応したりする。また、二酸化ケイ素の添加量は、0.3 mol%未満となると液相生成成分としての効果、つまり焼成時の粒子の再配列を促進し、極端な異常粒子成長を抑制して絶縁破壊電圧の低下を軽減するという効果が低くなり、一方、2.3 mol%を越えると室温時の比抵抗に対して絶縁破壊電圧が低くなる。

【0023】さらに、Mnは、その添加量が0.05 mol%未満となると、正の温度抵抗変化率が小さくなり、一方、Mnの添加量が0.10 mol%を越えると極端に比抵抗が大きくなることにより、得られた組成物を例えば電流制限素子として用いる際に不適となる。

【0024】

【実施例】本発明の一実施例を説明すれば、以下の通りである。チタン酸バリウム系半導体磁器組成物では、炭酸バリウム粉末と酸化チタン粉末とが主原料として用いられ、上記主原料に対し、バリウムサイトを置換してキュリー点温度を移動させるキュリー点移動物質と、半導体化剤、鉍化剤、さらに液相生成物質が混合され、焼成されている。

【0025】このとき、上記炭酸バリウムの平均粒径は、 $0.5 \sim 1.4 \mu\text{m}$ と、上記酸化チタンの平均粒径は  $0.5 \sim 1.1 \mu\text{m}$  に設定される。なお、上記平均粒径はコールターカウンター法にて測定した。また、上記主原料および他の配合組成物との混合時にアニオン性の有機系分散剤（第一工業製薬社製、セラモD-134）が、 $0.1 \sim 0.8$  重量%使用される。

【0026】上記配合組成物のうちキュリー点移動物質として炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ ) が用いられ、上記ストロンチウムは、得られたチタン酸バリウム系半導体磁器組成物のバリウムサイトを置換によってキュリー点温度を低温側に移動させるためのものである。

【0027】上記半導体化剤として酸化ネオジウム ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ )、鉍化剤として炭酸マンガン ( $\text{MnCO}_3$ )、カルシウムとして炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) を用い、上記液相生成物質として、二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、過剰分の酸化チタン

( $\text{TiO}_2$ ) を用いた。

【0028】上記の過剰な酸化チタンの添加とは、一般に、チタン原子はバリウム原子に対して等モルとなるように配合されるが、チタン原子のモル配合量がバリウム原子の配合モル数より多く、つまり過剰に配合されることをいう。よって、本発明では、チタン原子のモル配合量が、バリウム原子、ストロンチウム原子およびカルシウム原子の合計した配合モル量に対して過剰となるように設定される。

10 【0029】次に、上記チタン酸バリウム系半導体磁器組成物について、さらに詳しく説明すると、粉体原料として高純度の炭酸バリウム ( $\text{BaCO}_3$ ) (平均粒径  $1.34 \mu\text{m}$ )、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) (平均粒径  $1.07 \mu\text{m}$ )、炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ ) (平均粒径  $0.85 \mu\text{m}$ )、酸化ネオジウム ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) (平均粒径  $1.5 \mu\text{m}$ ) と、炭酸マンガン ( $\text{MnCO}_3$ ) (平均粒径  $5.2 \mu\text{m}$ )、二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) (平均粒径  $4.0 \mu\text{m}$ ) を表1および表2に記載した組成比となるようにそれぞれ配合し、イオン交換水あるいは蒸留水とナイロンコーティングした鉄球とともにボールミル中に投入して24時間湿式混合した。

【0030】

【表1】

| 原料<br>試料No. | BaCO <sub>3</sub> | SrCO <sub>3</sub> | CaCO <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnCO <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |
|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|
| *1          | 79.74             | 5                 | 15                | 100.0            | 0.13                           | 0.08              | 0.5              |
| 2           | 79.74             | 5                 | 15                | 100.5            | 0.13                           | 0.08              | 1.0              |
| 3           | 79.74             | 5                 | 15                | 100.5            | 0.13                           | 0.08              | 1.5              |
| 4           | 79.74             | 5                 | 15                | 100.5            | 0.13                           | 0.08              | 2.0              |
| 5           | 79.74             | 5                 | 15                | 100.5            | 0.13                           | 0.08              | 2.5              |
| 6           | 79.74             | 5                 | 15                | 100.5            | 0.13                           | 0.08              | 0.5              |
| 7           | 79.74             | 5                 | 15                | 100.5            | 0.13                           | 0.08              | 1.0              |
| 8           | 79.74             | 5                 | 15                | 100.5            | 0.13                           | 0.08              | 1.5              |
| 9           | 79.74             | 5                 | 15                | 100.5            | 0.13                           | 0.08              | 2.0              |
| *10         | 79.74             | 5                 | 15                | 100.5            | 0.13                           | 0.08              | 2.5              |
| 11          | 79.74             | 5                 | 15                | 100.8            | 0.13                           | 0.08              | 0.5              |
| 12          | 79.74             | 5                 | 15                | 100.8            | 0.13                           | 0.08              | 1.0              |
| 13          | 79.74             | 5                 | 15                | 100.8            | 0.13                           | 0.08              | 1.5              |
| 14          | 79.74             | 5                 | 15                | 100.8            | 0.13                           | 0.08              | 2.0              |
| *15         | 79.74             | 5                 | 15                | 100.8            | 0.13                           | 0.08              | 2.5              |
| 16          | 79.74             | 5                 | 15                | 101.0            | 0.13                           | 0.08              | 0.5              |
| 17          | 79.74             | 5                 | 15                | 101.0            | 0.13                           | 0.08              | 1.0              |
| 18          | 79.74             | 5                 | 15                | 101.0            | 0.13                           | 0.08              | 1.5              |
| 19          | 79.74             | 5                 | 15                | 101.0            | 0.13                           | 0.08              | 2.0              |
| *20         | 79.74             | 5                 | 15                | 101.0            | 0.13                           | 0.08              | 2.5              |
| 21          | 79.74             | 5                 | 15                | 101.2            | 0.13                           | 0.08              | 0.5              |
| 22          | 79.74             | 5                 | 15                | 101.2            | 0.13                           | 0.08              | 1.0              |
| 23          | 79.74             | 5                 | 15                | 101.2            | 0.13                           | 0.08              | 1.5              |
| 24          | 79.74             | 5                 | 15                | 101.2            | 0.13                           | 0.08              | 2.0              |
| *25         | 79.74             | 5                 | 15                | 101.2            | 0.13                           | 0.08              | 2.5              |
| 26          | 79.74             | 5                 | 15                | 101.5            | 0.13                           | 0.08              | 0.5              |
| 27          | 79.74             | 5                 | 15                | 101.5            | 0.13                           | 0.08              | 1.0              |
| 28          | 79.74             | 5                 | 15                | 101.5            | 0.13                           | 0.08              | 1.5              |
| 29          | 79.74             | 5                 | 15                | 101.5            | 0.13                           | 0.08              | 2.0              |
| *30         | 79.74             | 5                 | 15                | 101.5            | 0.13                           | 0.08              | 2.5              |
| 31          | 79.74             | 5                 | 15                | 102.0            | 0.13                           | 0.08              | 0.5              |
| 32          | 79.74             | 5                 | 15                | 102.0            | 0.13                           | 0.08              | 1.0              |
| 33          | 79.74             | 5                 | 15                | 102.0            | 0.13                           | 0.08              | 1.5              |
| *34         | 79.74             | 5                 | 15                | 102.0            | 0.13                           | 0.08              | 2.0              |
| *35         | 79.74             | 5                 | 15                | 102.0            | 0.13                           | 0.08              | 2.5              |

なお、上記原料の配合量は、モル%で示した。

【0031】

\* \* 【表2】

| 原料<br>試料No. | BaCO <sub>3</sub> | SrCO <sub>3</sub> | CaCO <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnCO <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |
|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|
| 36          | 83.74             | 1                 | 15                | 100.8            | 0.13                           | 0.05              | 0.5              |
| 37          | 79.74             | 5                 | 15                | 100.8            | 0.13                           | 0.05              | 0.5              |
| 38          | 74.74             | 10                | 15                | 100.8            | 0.13                           | 0.05              | 0.5              |
| *39         | 69.74             | 15                | 15                | 100.8            | 0.13                           | 0.05              | 0.5              |
| *40         | 84.74             | 5                 | 10                | 100.8            | 0.13                           | 0.05              | 0.5              |
| 41          | 81.74             | 5                 | 13                | 100.8            | 0.13                           | 0.05              | 0.5              |
| 42          | 76.74             | 5                 | 18                | 100.8            | 0.13                           | 0.05              | 0.5              |
| *43         | 74.74             | 5                 | 20                | 100.8            | 0.13                           | 0.05              | 0.5              |
| 44          | 79.74             | 5                 | 15                | 100.8            | 0.13                           | 0.08              | 0.5              |
| 45          | 79.74             | 5                 | 15                | 100.8            | 0.13                           | 0.10              | 0.5              |
| *46         | 79.74             | 5                 | 15                | 100.8            | 0.13                           | 0.12              | 0.5              |
| 47          | 79.74             | 5                 | 15                | 100.8            | 0.13                           | 0.08              | 1.0              |
| 48          | 79.74             | 5                 | 15                | 100.8            | 0.13                           | 0.08              | 1.5              |
| 49          | 79.74             | 5                 | 15                | 100.8            | 0.13                           | 0.08              | 2.0              |
| *50         | 79.74             | 5                 | 15                | 100.8            | 0.13                           | 0.08              | 2.5              |
| 51          | 79.74             | 5                 | 15                | 100.8            | 0.13                           | 0.08              | 0.5              |
| 52          | 79.78             | 5                 | 15                | 100.8            | 0.11                           | 0.08              | 0.5              |
| 53          | 79.76             | 5                 | 15                | 100.8            | 0.12                           | 0.08              | 0.5              |
| 54          | 79.72             | 5                 | 15                | 100.8            | 0.14                           | 0.08              | 0.5              |
| *55         | 79.74             | 5                 | 15                | 100.0            | 0.13                           | 0.08              | 0.5              |

なお、上記原料の配合量は、モル%で示した。

【0032】その後、ろ過乾燥し、酸化雰囲気下、1000～1200℃の温度で1～5時間仮焼した。仮焼後の試料を、平均粒径2μm以下となるように微粉砕した仮焼微粉体を得た後、その仮焼微粉体を、ポリビニルアルコール

(PVA)を2重量%含むバインダー水溶液と混練してスラリーとし、そのスラリーをスプレードライヤーにて造粒乾燥して造粒体を得た。

50 【0033】上記造粒体を、1.0トン/cm<sup>2</sup>の圧力で、例

えば直径12.5mm、厚さ 1.2mmの円盤状に成形して成形品を得た。その成形品を焼成鞘に詰め、電気炉で3℃/minの昇温速度で昇温し、酸化雰囲気下1360℃で 0.5時間焼成した後、3℃/minで降温して、各原料の組成比の異なる各試料 (No. 1~55) をそれぞれ作製した。なお、上記成形品を焼成鞘に詰めるとき、焼成後の離型性を高めるための敷き粉として酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) の粉末を用いた。

【0034】また、表1に示した試料No. 11の組成比のものについて、上記に試料に用いた炭酸バリウムおよび酸化チタンの平均粒径に代えて、表3および表4に記載した各平均粒径の組み合わせにてそれぞれ配合して試料 (No. 56~72) をそれぞれ作製した。なお、試料No. 11は便宜上再度記載した。

【0035】

【表3】

| 焼成温度1340℃           |               |      |                 |
|---------------------|---------------|------|-----------------|
| $TiO_2$<br>$BaCO_3$ | 1.07          | 0.89 | $\mu m$<br>0.60 |
| $\mu m$<br>1.34     | 試料No.<br>(56) | (57) | (58)            |
| 1.04                | (59)          | (60) | (61)            |
| 0.60                | (62)          | (63) | (64)            |

【0036】

【表4】

| 焼成温度1360℃           |               |      |                 |
|---------------------|---------------|------|-----------------|
| $TiO_2$<br>$BaCO_3$ | 1.07          | 0.89 | $\mu m$<br>0.60 |
| $\mu m$<br>1.34     | 試料No.<br>(11) | (65) | (66)            |
| 1.04                | (67)          | (68) | (69)            |
| 0.60                | (70)          | (71) | (72)            |

【0037】以上のようにして得られた各試料は、直径10.3mm、厚さ 1.0mmの円盤状であり、その両面にオーミック性の銀ペーストおよびカバー用銀ペーストを焼き付けて電極を形成し、室温比抵抗、キュリー点、絶縁破壊電圧をそれぞれ測定した。それらの結果を表5ないし表7に示した。

【0038】

【表5】

| 物性<br>試料No. | キュリー点<br>(℃) | 比抵抗<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 破壊電圧<br>(V/mm) | 指標比<br>( $V_{BD}/\rho$ ) |
|-------------|--------------|-------------------------------------|----------------|--------------------------|
| * 1         | 108          | 14.49                               | 79.41          | 5.48                     |
| 2           | 106          | 8.11                                | 57.26          | 7.06                     |
| 3           | 107          | 7.45                                | 61.16          | 8.21                     |
| 4           | 107          | 7.22                                | 67.43          | 9.34                     |
| 5           | 109          | 6.84                                | 67.10          | 9.81                     |
| 6           | 106          | 6.81                                | 51.96          | 7.63                     |
| 7           | 104          | 5.35                                | 47.13          | 8.81                     |
| 8           | 104          | 4.65                                | 43.90          | 9.44                     |
| 9           | 101          | 5.52                                | 56.30          | 10.20                    |
| * 10        | 105          | 6.74                                | 43.74          | 6.49                     |
| 11          | 102          | 4.60                                | 49.36          | 10.73                    |
| 12          | 106          | 4.03                                | 36.96          | 9.17                     |
| 13          | 107          | 3.65                                | 36.65          | 10.04                    |
| 14          | 106          | 4.34                                | 42.62          | 9.82                     |
| * 15        | 102          | 7.22                                | 34.08          | 4.72                     |
| 16          | 105          | 4.60                                | 49.36          | 10.73                    |
| 17          | 106          | 3.82                                | 45.04          | 11.79                    |
| 18          | 105          | 4.34                                | 50.30          | 11.59                    |
| 19          | 104          | 4.03                                | 42.19          | 10.47                    |
| * 20        | 101          | 6.38                                | 28.77          | 4.51                     |
| 21          | 103          | 4.99                                | 50.55          | 10.13                    |
| 22          | 106          | 3.99                                | 46.36          | 11.62                    |
| 23          | 106          | 3.70                                | 40.59          | 10.97                    |
| 24          | 105          | 3.65                                | 38.80          | 10.63                    |
| * 25        | ※            | ※                                   | ※              | ※                        |
| 26          | 103          | 7.95                                | 74.97          | 9.43                     |
| 27          | 107          | 4.24                                | 44.86          | 10.58                    |
| 28          | 108          | 4.57                                | 43.14          | 9.44                     |
| 29          | 107          | 4.66                                | 33.88          | 7.27                     |
| * 30        | ※            | ※                                   | ※              | ※                        |
| 31          | 102          | 8.82                                | 63.06          | 7.15                     |
| 32          | 103          | 5.72                                | 48.45          | 8.47                     |
| 33          | 107          | 5.61                                | 42.97          | 7.66                     |
| * 34        | ※            | ※                                   | ※              | ※                        |
| * 35        | ※            | ※                                   | ※              | ※                        |

※は、成形品の焼成時に、上記成形品が数き粉の $\text{ZrO}_2$ と反応するため、成形不良となり、諸物性値が測定不能であることを示す。

【0039】

\*30\*【表6】

| 物性<br>試料No. | キュリー点<br>(℃) | 比抵抗<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 破壊電圧<br>(V/mm) | 指標比<br>( $V_{BD}/\rho$ ) |
|-------------|--------------|-------------------------------------|----------------|--------------------------|
| 36          | 121          | 3.82                                | 32.16          | 8.42                     |
| 37          | 103          | 4.46                                | 45.24          | 10.14                    |
| 38          | 92           | 5.73                                | 52.08          | 9.01                     |
| * 39        | 62           | 23.61                               | 150.63         | 6.38                     |
| * 40        | 108          | 3.94                                | 23.01          | 5.84                     |
| 41          | 105          | 3.78                                | 34.40          | 9.10                     |
| 42          | 101          | 8.07                                | 67.22          | 8.33                     |
| * 43        | 104          | 24.16                               | 122.01         | 5.05                     |
| 44          | 102          | 4.60                                | 49.36          | 10.73                    |
| 45          | 101          | 8.37                                | 82.44          | 9.85                     |
| * 46        | 106          | 18.03                               | 115.75         | 6.42                     |
| 47          | 105          | 4.03                                | 36.96          | 9.17                     |
| 48          | 103          | 3.65                                | 36.65          | 10.04                    |
| 49          | 103          | 4.34                                | 42.62          | 9.82                     |
| * 50        | 109          | 7.22                                | 34.08          | 4.72                     |
| 51          | 107          | 4.83                                | 47.91          | 9.92                     |
| 52          | 105          | 5.02                                | 49.00          | 9.76                     |
| 53          | 103          | 4.99                                | 46.86          | 9.39                     |
| 54          | 104          | 7.48                                | 60.59          | 8.10                     |
| * 55        | 109          | 14.49                               | 79.41          | 5.48                     |

【0040】

【表7】



| 物性<br>試料No. | キュリー点<br>(℃) | 比抵抗<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 破壊電圧<br>(V/mm) | 指標比<br>( $V_{BD}/\rho$ ) |
|-------------|--------------|-------------------------------------|----------------|--------------------------|
| 56          | 107          | 4.83                                | 47.91          | 9.92                     |
| 57          | 103          | 4.47                                | 43.27          | 9.68                     |
| 58          | 103          | 4.98                                | 46.36          | 9.31                     |
| 59          | 102          | 5.34                                | 58.21          | 10.90                    |
| 60          | 106          | 5.02                                | 54.42          | 10.84                    |
| 61          | 101          | 4.05                                | 42.93          | 10.60                    |
| 62          | 105          | 6.75                                | 57.24          | 8.48                     |
| 63          | 100          | 4.84                                | 51.59          | 10.66                    |
| 64          | 103          | 4.18                                | 48.86          | 11.69                    |
| 11          | 102          | 4.60                                | 49.36          | 10.73                    |
| 65          | 102          | 4.68                                | 48.81          | 10.43                    |
| 66          | 104          | 4.85                                | 49.91          | 10.29                    |
| 67          | 101          | 5.66                                | 66.90          | 11.82                    |
| 68          | 101          | 5.22                                | 61.07          | 11.34                    |
| 69          | 103          | 4.54                                | 51.48          | 11.34                    |
| 70          | 105          | 7.14                                | 65.19          | 9.27                     |
| 71          | 101          | 4.97                                | 56.71          | 11.41                    |
| 72          | 102          | 4.61                                | 57.07          | 12.38                    |

【0041】上記の表1、表2、表5および表6中の\*印の各試料は、本発明の範囲外、つまり各参考例を示し、他の全ての各試料は本発明の範囲内である各実施例を示す。表5ないし表7から明らかなように、各実施例のPTC素子は、参考例のもの比べて、4~9  $\Omega \cdot \text{cm}$ と低抵抗化していると同時に、絶縁破壊電圧も35~70 V/mmと大幅に増加しており、絶縁破壊電圧 ( $V_{BD}$ ) と室温時の比抵抗 ( $\rho$ ) との指標比 ( $V_{BD}/\rho$ ) が、従来知られている組成物から鉛を省いて調製した試料と同等かそれ以上の7以上となっている。

【0042】このように、本発明者らは、毒性を有する鉛の添加を省いて、低抵抗、かつ高絶縁破壊電圧を有する素子を得べく鋭意検討し、半導体化剤を0.22~0.35 mol%の範囲で添加し、かつ、マンガ、二酸化ケイ素、過剰分の酸化チタンを表1および表2のように配合し、さらに、表3および表4に記述したような平均粒径のものをを用いること、その上、バリウムを、ストロンチウムとカルシウムとで同時に置換することにより、得られた組成物の融点を高めて、敷き粉との反応や融着を回避できると共に、低抵抗化および高絶縁破壊電圧化が可能となることを見出した。

【0043】すなわち、マンガ化合物を0.05~0.10 mol%、二酸化ケイ素および過剰分の酸化チタンの合計量を1.5~3.2 mol%、かつ、上記二酸化ケイ素の含有量は、0.3~2.3mol%の範囲内となるように配合し、さらにバリウムを、1~10 mol%のストロンチウムおよび13~18 mol%のカルシウムによって同時に置換し、さらに、炭酸バリウムの平均粒径は、0.5~1.4  $\mu\text{m}$ のもの、酸化チタンの平均粒径は、平均粒径0.5~1.1  $\mu\text{m}$ のものをを用い、その上、上記主原料および他の配合組成物との混合時にアニオン性の有機系分散剤が0.05~0.8重量%使用されることにより各微粒子原料をそれらの凝集を回避しながら均一に混合できるという効果が十分に発揮され、室温時に低抵抗でしかも絶縁破壊電圧が実用

上必要な35 V/mm以上のPTC素子を得ることが可能となった。

【0044】この結果、上記実施例の構成は、同一定格電圧に対して、低抵抗で高絶縁破壊電圧を有する素子を作製できて、大きな負荷に対する制御が可能であるため低電圧駆動を中心とした回路における電流制限素子、つまり過電流保護用回路素子に好適に用いることができる。また、上記構成は、モータ起動用回路素子、定温発熱素子、消磁回路用素子にも好適に用いることができる。

【0045】また、同一抵抗値を有するPTC素子と比較した場合、高絶縁破壊電圧を有することによって従来より小型、薄型化できるため、焼成時の加熱コストや金型コストを軽減できて、さらに安価な製造コストを実現でき、その上、省スペース化を図ることができる。

【0046】その上、上記構成は、毒性を有する鉛を含まないものであるから、鉛による製造環境の劣化を回避できると共に廃棄物処理が簡便となる等、産業上の利用価値が極めて高く、有用なものである。なお、上記実施例の構成では、出発原料として炭酸塩および酸化物を用い例を挙げたが、上記に特に限定されることはなく、高純度を満足し、焼成時に熱分解等により所定の成分比を与える原料を用いればよい。

【0047】このように原料の混合するときにアニオン性の有機系分散剤を添加することにより、各原料を微粒子として均一に混合することができる。これは、原料を微粒子とすると、各原料が凝集し易く、微粒子を均一に混合することを達成することが従来不可能であったが、上記の有機系分散剤を添加することにより、上記の各微粒子を解膠することができて、微粒子本来の一次粒子の段階で均一に混合することができる。

【0048】このように均一に混合できた配合物は、焼成における反応性や焼結密度の点で優位であり、電気特性においても半導体の性質を再現性よく反映している。

このようなアニオン性の有機系分散剤の添加量は、0.05～0.8 wt%の範囲で用いるのが好ましい。その添加量が多過ぎるとかえって凝集してしまい、逆に少なすぎると良好な分散効果を示さない。

【0049】なお、ノニオン性の有機系分散剤であっても分散効果を示すが、微粒子の原料に対する分散効果が、アニオン性のものと比べて小さい。カチオン性の有機系分散剤では、逆に凝集を与える。

【0050】また、上記実施例では、バインダーとして水系のポリビニルアルコール系のものを用いた例を挙げたが、スチレン樹脂と無水マレイン酸の共重合体をアンモニアで中和したものや、アクリル系樹脂を用いることもできる。

【0051】次に、上記の各試料の諸物性の測定方法について説明する。

#### (1) 抵抗温度特性の測定

試料を測定用の試料ホルダーに取り付け、測定槽（タバイエスペック社製、MINI-SUBZERO MC-810P）内に装着して、-50～180℃までの温度変化に対する試料の電気抵抗の変化を直流抵抗計（YHP製、マルチメーター3878 A）を用いて測定した。さらに、180℃以上の温度での電気抵抗の変化は、別の測定槽（ヤマト科学製、DX-30）に試料ホルダーごとに入れ替え、上記測定槽からの端子を同上の直流抵抗計にて測定した。試料のキュリ点（ $T_c$ ）は上記各測定槽からの測定値をプロットし、その最低比抵抗の2倍の比抵抗を示した温度として算出された。

#### 【0052】(2) 室温比抵抗

試料を25℃の測定槽において上記直流抵抗計を用いて電気抵抗を測定した。上記試料の調製において、電極形成前に試料の大きさ（径および厚さ）を測定しておき、次式により比抵抗（ $\rho$ ）を算出し、これを比抵抗とした。

$$\text{【0053】 } \rho = R \cdot S / t$$

$\rho$  : 比抵抗  $[\Omega \cdot \text{cm}]$

R : 電気抵抗の測定値  $[\Omega]$

S : 電極の面積  $[\text{cm}^2]$

t : 試料の厚さ  $[\text{cm}]$

#### (3) 絶縁破壊電圧

試料を測定用ホルダーに取り付け、直流安定化電源（KASAGO LTD製、GP025-5 およびGP0350-2）と直流電圧\*40

\*計（HEWLETT PACKARD 製、3457A）、マルチメーター（ADVANTEST 製）とを接続した。上記試料に印加する電圧を100mVから徐々に上昇させたときに、電流値が急増して熱暴走を始める電圧を、上記試料の絶縁破壊電圧とした。

#### 【0054】

【発明の効果】本発明のチタン酸バリウム系半導体磁器組成物は、以上のように、平均粒径 0.5～1.4  $\mu\text{m}$ の炭酸バリウム粉末と、平均粒径 0.5～1.1  $\mu\text{m}$ の酸化チタン粉末とが主原料として用いられ、上記炭酸バリウム粉末および酸化チタン粉末が、混合され、酸化雰囲気下にて焼成された構成である。

【0055】それゆえ、上記構成は、室温時の比抵抗を小さくできると共に絶縁破壊電圧を高くできるから、同一定格電圧に対して、低抵抗で高絶縁破壊電圧を有する素子を作製できて、大きな負荷に対する制御が可能であるため低電圧駆動を中心とした回路における電流制限素子に好適に用いることができる。

【0056】また、同一抵抗値を有するPTC素子と比較した場合、高絶縁破壊電圧を有することによって従来より小型、薄型化できるため、焼成時の加熱コストや金型コストを軽減できて、さらに安価な製造コストを実現できる。

【0057】その上、上記構成は、毒性を有する鉛を含まないものであるから、鉛による製造環境の劣化を回避できると共に廃棄物処理が簡便となる等、産業上の利用価値が極めて高く、有用なものであるという効果を奏する。

【0058】本発明のチタン酸バリウム系半導体磁器組成物の製造方法は、以上のように、炭酸バリウム粉末および酸化チタン粉末を主成分とする配合組成物に対してアニオン性の有機系分散剤が添加されて、上記配合組成物が混合され、酸化雰囲気下にて焼成される方法である。

【0059】それゆえ、上記方法では、配合組成物の混合するときにアニオン性の有機系分散剤を添加することにより、請求項1記載の構成の効果に記載した特性を有するチタン酸バリウム系半導体磁器組成物を安定に得ることができるという効果を奏する。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成5年11月25日

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】ところが、成形性を高めるために酸化ジル

コニウム（ $\text{ZrO}_2$ ）からなる敷き粉を敷く必要があり、上記試料No.2' および試料No.6' の焼成温度を1340℃とすると、上記敷き粉と反応して高抵抗化するという不具合を生じた。さらに、上記焼成温度を1300℃として調製したが同様に反応が見られ不具合を生じた。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0012

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0012】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のように鉛を省いた各試料No. 2'・No. 6'では、比抵抗は比較的低抵抗であるが、絶縁破壊電圧も低くなり、上記

各試料を小型化するための指標となる  $V_{B.D.}/\rho$  が小さくなった。このため、上記各試料No. 2'・No. 6'は、前述したように定温発熱体やカラーテレビの自動消磁用素子あるいは電流制限素子等に用いると、高い絶縁破壊電圧と、低い抵抗値を確保するために大型化を招来するという問題を生じている。